

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-036454

(43)Date of publication of application : 06.02.1992

(51)Int.CI.

C23C 4/10

(21)Application number : 02-139605

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
TOCALO CO LTD  
ONODA CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1990

(72)Inventor : TAIRA HATSUO  
IMAWAKA HIROSHI  
HARADA YOSHIO  
MIFUNE NORIYUKI  
HAGIWARA HIROSHI  
YOGORO TAKAYUKI**(54) THERMAL SPRAYING MATERIAL AND THERMALLY SPRAYED HEAT RESISTING MEMBER****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve product yield and to provide prolonged heat resistance and thermal shock resistance by blending 2MgO·SiO<sub>2</sub> and MgO·4ZrO<sub>2</sub> in a specific ratio.

**CONSTITUTION:** A thermal spraying material is composed of a 2MgO·SiO<sub>2</sub>–MgO·4ZrO<sub>2</sub> oxide and has a composition which consists of, by weight, 20–50% 2MgO·SiO<sub>2</sub> and 50–80% MgO·4ZrO<sub>2</sub> and in which 2MgO·SiO<sub>2</sub>+MgO·4ZrO<sub>2</sub>=100 is satisfied. A heat resisting member is formed by thermally spraying the above coating material on a heat resisting metallic material or parts having metallic coating layer excellent in high temp. corrosion resistance. The grain size of the oxide as coating material is regulated to 5–500,<sub>,m</sub>, and particularly, it is preferable to regulate average grain size to 10–100,<sub>,m</sub>. This thermal spraying material has superior mechanical strength. By using this thermally sprayed layer, a turbine blade, etc., having excellent thermal shield effect and heat resistance can be obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪公開特許公報(A)

平4-36454

⑫Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 4/10

識別記号

府内整理番号

6919-4K

⑬公開 平成4年(1992)2月6日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭発明の名称 溶射被覆用材料及び溶射被覆耐熱部材

⑮特 願 平2-139605

⑯出 願 平2(1990)5月31日

⑰発明者 平 初 雄 兵庫県姫路市広畠区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畠製鐵所内

⑰発明者 今 若 寛 兵庫県姫路市広畠区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畠製鐵所内

⑰出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑰出願人 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

⑰出願人 小野田セメント株式会社 山口県小野田市大字小野田6276番地

⑰代理人 弁理士 矢葺 知之 外1名

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

溶射被覆用材料及び溶射被覆耐熱部材

## 2. 特許請求の範囲

1.  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{MgO}\cdot4\text{ZrO}_3$ 系酸化物で、組成は重量%表示で  $20 \leq 2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 \leq 50$ ,  $50 \leq \text{MgO}\cdot4\text{ZrO}_3 \leq 80$ 、かつ  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{MgO}\cdot4\text{ZrO}_3 = 100$  から成ることを特徴とする溶射被覆用材料。

2. 耐熱金属材料で構成された部品において、該部品はその表面に設けられた前記耐熱金属材料と同等もしくはより高温耐食性に富む金属被覆層を有し、更に該金属被覆層上に請求項第1項記載の溶射被覆用材料を溶射したことを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

3. 請求項第1項記載の各系酸化物材料が化合物、複合物、または混合物の粒子であることを特徴とする溶射被覆用材料。

4. 請求項第1項記載の酸化物材料の粒径が  $5 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$  に調整され、特に平均粒子径が  $10 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  であることを特徴とする溶射被覆用材料。

5. 請求項第2項記載の溶射被覆用材料が、請求項第3項記載の溶射被覆用材料であることを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明はセラミックスや金属等の表面改善のための溶射被覆用として用いられる、耐熱性を付与された断熱性に優れる溶射被覆用材料および、耐熱性部品の高温耐久性向上技術のうちで、特にガスターピン等の部品として、これらの溶射被覆用材料を、最適なプラズマ溶射法により被覆した耐熱部材に関する。

## 【従来の技術】

耐熱、耐熱衝撃部材に要求される高温特性は、年々苛酷さを増している。なかでもガスターピンは、高温で稼動されるほど高い効率を発揮するので、その稼動温度の上昇を絶えず要求されている。そのため、それに対応できる耐熱性と耐熱衝撃性を兼ねている材料として  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等のファインセラミックスが検討されているが、現時点

では衝撃強度的に問題があるためガスターピン部品は金属材料を基本に製造されている。

しかし、Ni基、Co基などの耐熱金属材料は、その使用を1000°C以下に限定される。それ故それらがガスターピン部品に適用されるにあたっては、冷却あるいは熱遮蔽する方法が種々検討されてきた。熱遮蔽とはガスターピン等の高温耐熱部品の金属（以下母材と称する）の表面にセラミック層を形成し母材温度を下げる事であり、以前から熱伝導率が低く、かつ耐熱衝撃性および輻射率が高いセラミック粉末を溶射被覆用材料として用いている。

これまでこのような用途に使用している材料として例えば $Y_2O_3$ 等の希土類酸化物を安定化剤として添加した $ZrO_2$ 等があげられる。しかしながら、現在最良とされているこの溶射材料を使用して得られる溶射被覆でも急冷、急熱の激しい熱サイクルを加えられるガスターピンでは被覆層は母材から剥離を生じ、その機能を失う傾向が見られた。また、これらの材料は希土類酸化物を使用してい

るため単味で使用すると値段が高く、製造された溶射材料も非常に高価なものとなり、工業用等の構造材料部材に多量に使用することはコスト的にかなり問題がある。

一般に急熱、急冷の激しい熱サイクル下で溶射被覆部材を使用すると母材と被覆の間に熱的歪が生じ、急激な母材の熱膨張に追従できず被覆層の亀裂、剥離が生じ十分な耐用性を示さない。これ故に、単に熱伝導率が低いだけでなく膨張係数も、母材のそれに近い値を有する溶射材料の開発が種々行われている。また、剥離の主因である金属とセラミック層との間に両者を組合しない複合してなる層を設けた（例えば特開昭55-113880等）、或いはセラミック層に高温、長時間の熱処理によって微細な割れを形成させ（例えば特開昭58-54805等）た部品やセラミック層形成後急冷することで層内に微細な割れを形成させ（例えば特開昭58-87273等）た部品等、種々の提案がなされている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

$ZrO_2 \leq 80$ 、かつ $2MgO \cdot SiO_2 + MgO \cdot 4ZrO_2 = 100$ から成ることを特徴とする溶射被覆用材料。

2. 耐熱金属材料で構成された部品において、該部品はその表面に設けられた前記耐熱金属材料と同等もしくはより高温耐食性に富む金属被覆層を有し、更に該金属被覆層上に上記第1項記載の溶射被覆用材料を溶射したことを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

3. 上記第1項記載の各系酸化物材料が化合物、複合物、または混合物の粒子であることを特徴とする溶射被覆用材料。

4. 上記第1項記載の酸化物材料の粒径が $5 \sim 500 \mu m$ に調整され、特に平均粒子径が $10 \sim 100 \mu m$ であることを特徴とする溶射被覆用材料。

5. 上記第2項記載の溶射被覆用材料が、上記第3項記載の溶射被覆用材料であることを特徴とする溶射被覆耐熱部材。

である。

以下に本発明について具体的に説明する。

高溫安定性であり耐熱効果が高く比較的熱膨張

#### 【課題を解決するための手段】

発明者等は、耐熱性、および耐熱衝撃性を具備するような材料を見出すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、天然資源としても存在する珪藻マグネシウムと $MgO \cdot 4ZrO_2$ の組合せにより、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた希土類を使用しない安価な全く新しい溶射材料が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、

1.  $2MgO \cdot SiO_2 - MgO \cdot 4ZrO_2$ 系酸化物で、組成は重量%表示で $20 \leq 2MgO \cdot SiO_2 \leq 50$ 、 $50 \leq MgO \cdot 4ZrO_2 \leq 80$

率が大きくかつ安価で製造できるセラミック材料について珪酸マグネシウムを出発原料として溶射被覆用材料の開発を試みた。珪酸マグネシウム系化合物には「 $MgO \cdot SiO_2$ 」「 $2MgO \cdot SiO_2$ 」等が知られている。しかし $MgO \cdot SiO_2$ は含有 $SiO_2$ 量が相対的に高く、溶射時の漏れ性の悪さから母材との密着性が悪くなり、熱サイクルを加えることにより、亀裂を発生する。このような結果から珪酸マグネシウム溶射材料には $2MgO \cdot SiO_2$ を選択した。また断熱、耐熱性の効果を一層上げるために、種々の研究から $MgO \cdot 4ZrO_2$ を選びだし、本発明溶射被覆用材料はこれらを複数で用いた。これら耐熱、断熱効果を有する材料を複数で用いることは、従来の断熱材料と比較してより優れた耐熱、断熱性を発現し、信頼性の高い被覆層形成が期待できるからである。

$2MgO \cdot SiO_2$ は混合物、複合物を用いることができるが純粋な鉱物（フォルステライト）を使用するのが有効である。 $MgO \cdot 4ZrO_2$ も化合物、複合物および混合物を用いることができるが、化合物も

性を有しているばかりでなく、母材と類似の熱膨張率を示す。このことにより被膜の剥離損傷を抑制できた本溶射材料の工業的意義は大きい。

以下に本発明の種々の実施例について説明する。

寿命低下の主因であるセラミック層の剥離は、金属とセラミックの膨張係数の相違に基づく熱応力に起因するため、これを緩和するために比較的熱膨張係数の大きなセラミックを種々選択して熱衝撃試験を実施した。基材は $50 \times 50 \times 5$  mmのNi基合金（IN93B:Ni-Co-Cr-W系合金）を用い、アルミニナ粉末でプラスト処理した後、まず高温耐食性に富む金属としてNiCrAlY合金を $100 \mu\text{m}$ 凝固ブレーキングで溶射し、更にその上に第1表に示す各セラミックスを平均粒径約 $30 \mu\text{m}$ に調整した溶射材料をプラズマ溶射した。得られた試験片は $1200^\circ\text{C}$ で15分間加熱、室温で15分間冷却という熱衝撃試験に供され、亀裂発生までの熱サイクル回数を調査した。結果を第1表に示す。

本試験結果より、No.6の $2MgO \cdot SiO_2 - 50\text{wt\% } MgO \cdot 4ZrO_2$

しくはスプレードライヤー等で噴霧造粒した複合物が好ましい。本発明材料は、粒径 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ に調整され、特に平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ に調整されたものが好ましい。

本発明について組成範囲を上記のように限定したものは以下の理由による。 $2MgO \cdot SiO_2$ が50重量%より多い場合は熱膨張率が小さく母材の熱膨張率に追随できなくなるばかりでなく、含有 $SiO_2$ 量が多くなるにつれ漏れ性も悪く、剥離を生ずる。 $MgO \cdot 4ZrO_2$ が80重量%より多い場合は高温安定作用の低下が起こり好ましくない。本発明溶射材料の粒径が $5 \mu\text{m}$ 以下の場合は溶射ガスへ供給される粉の流れが悪く良好な被膜となりえず溶射時の歩留りも低下する。また、 $500 \mu\text{m}$ 以上の場合は溶射被膜中に未溶融粒子が形成され被膜の密着性の低下を招く。

本発明の溶射材料は、2種類の材料を種々の割合で化合、複合もしくは混合することに特徴がある。これにより耐用性の向上がはかられる。またこの材料を溶射した被膜は、優れた耐熱性、断熱

$MgO \cdot 4ZrO_2$ からNo.11の $2MgO \cdot SiO_2 - 80\text{wt\% } MgO \cdot 4ZrO_2$ が耐熱衝撃10回以上の耐用性を示し良好な耐熱衝撃性を有する事が判明した。

尚、 $2MgO \cdot SiO_2 - MgO \cdot 4ZrO_2$ 系原料に関しては、複合物が最も良好で、次いで、化合物、混合物の順で耐熱衝撃性に優れていることが本試験で判明した。第1図に良好な耐熱衝撃性を示したNo.10の $2MgO \cdot SiO_2 - 70\text{wt\% } MgO \cdot 4ZrO_2$ を代表例として被膜の断面を示した。被膜内に微細な垂直亀裂が多数存在し、この垂直亀裂により耐熱衝撃性が向上したものと推定される。

#### 【実施例】

##### 実施例1

灯油を使用している発電用ガスタービン1段、2段静翼にNiCrAlYを $0.1\text{mm}$ 凝固溶射し更に、その上に平均粒径約 $30 \mu\text{m}$ に調整された本発明溶射被覆用材料、 $2MgO \cdot SiO_2 - 50\text{wt\% } MgO \cdot 4ZrO_2$ （複合原料）、 $2MgO \cdot SiO_2 - 70\text{wt\% } MgO \cdot 4ZrO_2$ （複合原料）をそれぞれ $0.2\text{cm}$ 溶射し、タービン入口ガス温度 $1100^\circ\text{C}$ で約1年間使用したが、本発明被覆の

# BEST AVAILABLE COPY

特開平4-36454(4)

剥離などなく良好に推移している。

## 実施例 2

実施例 1 の発電用ガスターピンの燃焼器内面に下盛層として NiCrAlY を 0.15mm 深圧溶射し、その上に第 1 表で示す試験片 No.3、No.4、No.10 と同様の材料を大気中で各々 0.3mm プラズマ溶射した燃焼器内筒を燃焼室温度 1150~1300°C で 1 年間使用したが、本発明の No.10 の被膜はいずれも健全であり良好に推移している。尚、本実施例で比較材料とした No.3、No.4 の被膜はいずれも 3~6 カ月以内で亀甲状亀裂や剥離をおこした。

## 第 1 表

## 耐熱衝撃性試験結果

No.	試 料	剥離回数	平均粒径 (μm)
1	ZrO <sub>2</sub> -8wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	31.0
2	MgO-SiO <sub>2</sub>	1	28.5
3	2MgO-SiO <sub>2</sub>	4	30.5
4	MgO-4ZrO <sub>2</sub>	3	29.5
5	2MgO-SiO <sub>2</sub> -45wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	6	34.0
6	2MgO-SiO <sub>2</sub> -50wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	10	32.5
7	2MgO-SiO <sub>2</sub> -60wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	10	31.5
8	2MgO-SiO <sub>2</sub> -70wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	12	31.5
9	2MgO-SiO <sub>2</sub> -70wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (混合原料)	10	26.5
10	2MgO-SiO <sub>2</sub> -70wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	15	28.0
11	2MgO-SiO <sub>2</sub> -80wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	10	33.0
12	2MgO-SiO <sub>2</sub> -85wt% MgO-4ZrO <sub>2</sub> (複合原料)	6	30.5

## 【発明の効果】

上記の結果から明らかな如く、本発明溶射被覆用材料は耐熱性、耐熱衝撃性に対する抵抗性が極めて大きく機械的強度も優れている。本発明溶射被覆用材料を溶射した被覆層を用いれば、優れた熱遮蔽効果と耐熱性を有するとともに信頼性の高い高効率なターピン翼を得ることができ、かつ希土類酸化物を使用しないことからコスト低減に大きく貢献出来るなどの効果を奏する。

## 4. 図面の簡単な説明

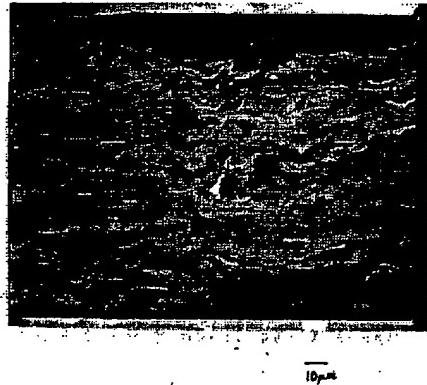
第 1 図は、2MgO-SiO<sub>2</sub>-75wt% MgO-4ZrO<sub>2</sub> (複合原料) 溶射被膜の結晶の構造を示す断面写真である。

特許出願人代理人

弁理士 矢 墓 知 之

(ほか 1 名)

## 第 1 図



第1頁の続き

②発明者 原田 良夫 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内  
②発明者 三船 法行 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 トーカロ株式会社内  
②発明者 萩原 宏 埼玉県浦和市三室1499  
②発明者 余頃 孝之 東京都練馬区中村3丁目36番15号